Ueber

Sulfofumarsäure und über das Verhalten des Salicylaldehyds beim Erhitzen mit primären Monamiden.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in den Naturwissenschaften

unter dem Præsidium

von

Dr. **Adolph Strecker**
ordentl. Professor der Chemie an der Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Bernhard Credner
aus Gotha.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tübingen, 1869.
Druck von Heinrich Laupp.

Herrn

Dr. O. Mendius

aus freundschaftlicher Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550006_0076

Ueber Sulfofumarsäure.

Verbindungen von schwefligsauren Alkalien sind schon lange bekannt mit Aldehyden, Ketonen, Isatin sowie einigen Derivaten der Harnsäure, z. B. Alloxan. Diese Verbindungen werden sämmtlich durch Säuren zerlegt, wobei die Aldehyde und Ketone unverändert wieder abgeschieden werden unter Freiwerden von schwefliger Säure.

Wesentlich verschieden von diesen Verbindungen sind die eigentlichen Sulfosäuren, insofern diese aus ihren Verbindungen mit Basen ohne Zersetzung abscheidbar sind.

Dass solche Verbindungen leicht durch Einwirkung von schwefligsauren Salzen auf Chlor-, Brom-, Jodsubstitutionsproducte organischer Körper erhalten werden können, ist durch vielfache Untersuchungen, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, gezeigt worden.

Limpricht[1]) erhielt durch Kochen von Sternanisöl, das mit mässig verdünnter Salpetersäure einige Zeit behandelt worden war, mit sauren schwefligsauren Alkalien eine von ihm als Anisoïnsäure bezeichnete Säure, in welcher er aber die Gegenwart des Schwefels

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Band 97, Seite 364.

übersah. Städeler und Wächter[1]) wiesen später nach, dass das Natronsalz der sogenannten Anisoïnsäure die Elemente des Anisöls und die des sauren schwefligsauren Natrons innig verbunden enthält und nannten die Säure daher Thianisoïnsäure. Die Formel derselben ist C_{10} H_{14} S O_4. —

Neuerdings haben Erlenmeyer und Darmstädter[2]) gezeigt, dass saure schwefligsaure Alkalien sich mit Aethylenoxyd direct zu isäthionsauren Alkalien vereinigen; eine Bildungsweise, die der von Collmann[3]) beobachteten Entstehungsweise der Isäthionsäure aus salzsaurem Aethylenoxyd und neutralem schwefligsauren Natron sehr ähnlich ist. Ferner hat Darmstädter[4]) gezeigt, dass das sogenannte Epichlorhydrin bei der Behandlung mit sauren schwefligsauren Alkalien ebenfalls eine Sulfosäure giebt, welche er Chlormethylo-Isäthionsäure nennt. Kürzlich hat Valet[5]) in dem hiesigen Laboratorium eine Sulfosäure durch directe Vereinigung von Zimmtsäure mit sauren schwefligsauren Alkalien erhalten und die daraus abzuscheidende Säure als Phenylsulfopropionsäure bezeichnet.

Wie aus der vorhergehenden Uebersicht sich ergiebt, vereinigen sich solche Körper direct mit sauren schwefligsauren Alkalien zu Sulfosäuren, welche sich auch mit Wasserstoff, Brom und andern Elementen

---

1) Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 116, S. 161.
2) Zeitschrift für Chemie, Gött. 1868, S. 342.
3) Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 148, S. 107.
4) Annal. der Chemie u. Pharmacie, Bd. 148, S. 125.
5) Valet, Inaugural-Dissertation, Tüb. 1869.

direct vereinigen und die daher, wie man sich ausgedrückt hat, Lücken oder, was dasselbe ist, zweiwerthigen Kohlenstoff zum Theil enthalten. Man kann in allen diesen Fällen natürlich ebensowohl annehmen, dass diese Kohlenstoffatome theilweise mehrmals mit sich selbst gebunden seien.

Derselbe Fall findet auch bei der Fumarsäure (und Maleïnsäure) statt, und in der That haben die Versuche, die Herr Prof. Strecker zuerst anstellte, und deren weitere Verfolgung er mir gütigst übertrug, ergeben, dass auch diese Säuren mit sauren schwefligsauren Alkalien sich zu Sulfosäuren verbinden.

Es wurden 20 Grm. Fumarsäure mit 65 C. Centim. einer Lösung von saurem schwefligsaurem Kali (dargestellt aus einer Lösung von 200 Grm. kohlensaurem Kali in 1000 C. Centim. Wasser) und 24 Grm. kohlensaurem Kali in einer Retorte mit aufrecht stehendem Halse, welcher durch eine aufgesetzte Glasröhre verlängert war, um das Zurückfliessen der in derselben sich condensirenden Wasserdämpfe zu bewirken, circa neun bis zehn Stunden lang gekocht. Die verdünnte Lösung des gebildeten Kalisalzes wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der entstandene weisse Niederschlag abfiltrirt, gut ausgewaschen, in einem Kolben mit Wasser übergossen und längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Stehen noch stark nach Schwefelwasserstoff roch. Die Flüssigkeit sammt Schwefelblei wurde längere Zeit zur Verjagung des Schwefelwasserstoff gekocht und vom Schwefelblei abfiltrirt. Hierbei zeigte sich, dass man vor der Verjagung des Schwefelwasserstoff vom Schwefelblei

abfiltriren muss, da die sehr starke Säure das Schwefelblei beim Kochen theilweise zersetzt und man eine bleihaltige Säure erhält.

Die im Wasserbade eingedampfte Lösung krystallisirte in warzenförmigen Krystallen, allein bei näherer Untersuchung ergab sich, dass dieselben aus einem sauren Kalisalz bestanden. Die Krystalle wurden, nach dem Abwaschen mit ein wenig Alkohol, umkrystallisirt zur Entfernung von etwas Schwefelsäure, welche sich in der Mutterlauge vorfand, und eines weissen Körpers, welcher beim Lösen in Wasser zurückblieb und für Fumarsäure gehalten wurde. Die nach abermaligem Eindampfen erhaltenen Krystalle blähten sich beim Erhitzen auf dem Platinblech nach Art der Pharaoschlangen auf und es blieb ein Rückstand von Schwefelkalium. Zur vollständigen Entfernung des Kalis wurde daher zu wiederholten Malen in das Bleisalz verwandelt und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Diesem Verfahren stellte sich die leichte Löslichkeit des Bleisalzes in (namentlich warmem) Wasser, in überschüssigem, essigsaurem Bleioxyd, sowie in der Säure selbst, als unangenehmes Hinderniss entgegen. Der Kaligehalt konnte daher auf diesem Wege nur langsam und, wie später die Analysen ergaben, nur unvollständig beseitigt werden.

Besser gelang es auf die folgende Weise. Es wurde erst nach der Neutralisation der sauren Lösung mit Ammoniak essigsaures Bleioxyd zugesetzt und so ein in Wasser und den oben gedachten Körpern unlösliches basisches Bleisalz gewonnen, aus welchem

durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die reine, kalifreie Säure dargestellt werden konnte.

Die Sulfofumarsäure ist im reinen Zustande eine syrupartige, farblose, stark sauer reagirende Flüssigkeit, welche nach langem Stehen über Schwefelsäure undeutliche, an der Luft sofort zerfliessende Krystalle bildet. Zur Analyse konnte sie daher nicht wohl benutzt und mussten ihre näheren Eigenschaften hauptsächlich an ihren Salzen studirt werden. Es konnten in ihr 3 Atome Wasserstoff durch Metalle vertreten werden, und sie ist daher als dreibasisch zu bezeichnen. Auch wurden basische und saure Salze erhalten.

Die Säure und ihre Salze sind isomer mit der Sulfobernsteinsäure und den Salzen derselben, jedoch nicht identisch, wie wir später nachweisen werden.

Sulfofumarsaures Kali.

Das neutrale Kalisalz wurde dargestellt durch Neutralisation des sauren, bei der Darstellung der Säure erhaltenen Kalisalzes mit reinem kohlensaurem Kali in der Wärme. Das nach dem Eindampfen im Wasserbade durch Umkrystallisation gereinigte Salz bildet farblose warzenförmige Krystalle, welche leicht verwittern.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate:

Anmerk. In den nun folgenden Formeln bezeichnen die Symbole von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel, Sauerstoff die Atomgewichte, während die Symbole der Metalle die Aequivalentgewichte derselben bezeichnen.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd gaben 0,4605 Grm. Substanz:

Wasser = 0,05225 Grm.
Kohlensäure = 0,2635 Grm. } entsprechend:

Wasserstoff = 1,26%
Kohlenstoff = 15,60%.

Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter, Ansäuren der wässrigen Lösung mit Salzsäure und Fällen mit Chlorbarium gaben 0,63375 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,4895 Grm., entsprechend 10,607% Schwefel.

Nach dem Befeuchten mit reiner conc. Schwefelsäure und Glühen mit etwas kohlensaurem Ammoniak gaben 0,65475 Grm.

Schwefelsaures Kali = 0,5465 Grm.,
entsprechend 37,47% Kalium.

Die zu diesen Analysen benutzte Substanz war bei 160° im Luftbad getrocknet und hatte die Krystallwasserbestimmung des für lufttrocken gehaltenen Salzes folgende Resultate ergeben:

1,11725 Grm. verloren 0,07875 Grm. an Gewicht, entsprechend 7,04% Wasser.

Am folgenden Tage verloren von derselben Substanz 0,498 Grm. an Gewicht 0,031 Grm., entsprechend nur 6,22% Wasser.

Hieraus ergiebt sich, dass das Salz entweder verwittert, oder nicht ganz lufttrocken war.

Aus diesen Resultaten leitet sich die Formel

$$C_4 H_3 K_3 S O_7 + H_2 O$$

ab, wie folgende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe zeigt:

		Berechnet.	Gefunden.
C_4	48	15,37 %	15,60 %
H_3	3	0,96	1,26
K_3	117	37,50	37,47
O_7	112	35,92	
S	32	10,25	10,60
	312	100,00	
H_2O	18	5,45	6,22
	330		

Das bei der ersten Darstellung der Säure statt derselben erhaltene Kalisalz wurde gleichfalls einer Kali- und -Wasserbestimmung unterworfen. Dasselbe konnte im Luftbad keiner so hohen Temperatur ausgesetzt werden wie das neutrale Salz, da schon bei 125° eine leichte Bräunung eintrat. Beim Erhitzen im Luftbad verloren 0,563 Grm. des lufttrocknen Salzes 0,02175 Grm. an Gewicht = 3,86 % Wasser, 0,54125 Grm. des entwässerten Salzes gaben nach dem Befeuchten mit conc. Schwefelsäure und Glühen 0,24775 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 20,55 % Kalium.

Dieser Procentgehalt entspricht weder dem eines Salzes von der Formel $C_4 H_4 K_2 O_7 S$ (K = 28,5 %) noch dem eines Salzes von der Formel $C_4 H_5 KO_7 S$ (K = 16,5 %). Der gleiche Procentgehalt lässt sich berechnen aus 3 At. Säure, in denen 4 At. Wasserstoff durch 4 Kalium vertreten sind. (Also vielleicht $(C_4 H_4 K_2 O_7 S)_2 + C_4 H_6 O_7 S + 1\frac{1}{2}$ Mol. aq.).

	Berechnet.	Gefunden.
Kalium	20,95 %	20,55 %
Wasser	3,49 „	3,86 „

Neutrales sulfofumarsaures Bleioxyd [1]).

Als solches ist das durch Fällen des sauren Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd erhaltene Salz zu bezeichnen. Seine Löslichkeit in Bleizuckerlösung, freier Säure und in Wasser haben wir oben schon erwähnt, sowie dass es stets etwas Kali enthält, welches durch Auswaschen nicht völlig entfernt werden kann. Es ist weiss, krystallinisch, beim Fällen in der Wärme bildet es grössere Krystalle. Von der reinsten Substanz ergab die Analyse die Formel:

$$C_4\ H_3\ Pb_3\ O_7\ S + 2\ H_2\ O.$$

0,42375 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren durch das Erhitzen im Luftbad bis 150° 0,029 Grm. an Gewicht, entsprechend 6,84 % oder 2 Mol. Wasser.

0,39475 Grm. des entwässerten Salzes gaben nach dem Lösen in Salpetersäure, Fällen durch Schwefelsäure und Trocknen des Niederschlags 0,3505 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 60,66 % Blei.

	Berechnet.	Gefunden.
Blei	61,42 %	60,66 %
Wasser	6,64 %	6,84 %.

Basisch sulfofumarsaures Bleioxyd.

Es wurde erhalten durch Fällen des mit Ammoniak neutralisirten sauren Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd. Seine Unlöslichkeit und seine krystallinische Beschaffen-

1) In den Analysen der folgenden Salze findet sich oft eine kleine Differenz, welche von einem kleinen überall nachgewiesenen, sehr schwer zu entfernenden Kaligehalt herrührt.

heit machen es besonders geeignet zur Darstellung der freien Säure.

Die Analyse ergab die Formel:

$$C_4\ H_3\ Pb_3\ O_7\ S + Pb_2\ O.$$

0,638 Grm. der lufttrocknen Substanz erlitten beim Erhitzen im Luftbad bis 150° einen Gewichtsverlust von nur 0,00075 Grm.

0,63725 Grm. gaben nach dem Fällen der salpetersauren Lösung mit Schwefelsäure und Trocknen des Niederschlags 0,65825 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 70,6 % Blei.

	Berechnet.	Gefunden.
Blei	71,03 %	70,6 %.

Sulfofumarsaures Ammoniak.

Eine Lösung möglichst kalifreier Säure in Wasser wurde in 3 gleiche Theile getheilt, 1 Theil davon mit Ammoniak neutralisirt und dann die zwei anderen Theile der Lösung zugesetzt. Nach dem Einengen im Wasserbade schied sich das Salz in Krystallen aus. In Folge seiner grossen Löslichkeit in Wasser konnte es jedoch nicht ganz von einem kleinen Kaligehalt befreit werden.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$C_4\ H_9\ N\ O_7\ S.$$

0,5145 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen im Luftbad bis 110° nur 0,0035 Grm. an Gewicht. Nach der Verwandlung des Ammoniakgehaltes in Platinsalmiak und Glühen desselben gaben 0,511 Grm. 0,261 Grm. metallisches Platin, entsprechend einem Stickstoffgehalt von 7,22 %.

	Berechnet.	Gefunden.
Stickstoff	6,51 %	7,22 %.

Der Mehrbefund rührt von dem Kaligehalt her, das Platin wurde mit Wasser ausgelaugt und im Filtrat das Kali nachgewiesen.

Sulfofumarsaures Silberoxyd.

Das durch Fällen des mit Ammoniak neutralisirten sauren Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd erhaltene Salz ist weiss, krystallinisch und wird durch den Einfluss des Lichtes leicht grau. In Wasser ist es ziemlich löslich, weshalb es nicht sehr lange ausgewaschen werden konnte und bei der Analyse eine kleine von dem Kaligehalt herrührende Differenz entstand. Beim Erhitzen über 100° bräunt es sich leicht. Die Analyse ergab die Zusammenstellung:

$$C_4\ H_3\ Ag_3\ O_7\ S.$$

0,548 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen im Luftbade nur 0,004 Grm. am Gewicht. Nach dem Lösen des getrockneten Salzes in verdünnter Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure gaben:

1) 0,48 Grm. Substanz 0,3935 Grm. Chlorsilber, entsprechend 61,71 % Silber.
2) 0,544 Grm. Substanz 0,446 Grm. Chlorsilber, entsprechend 61,72 % Silber.

		Gefunden.	Berechnet.
Silber	I.	61,71 %	62,45 %.
	II.	61,72 %	

Sulfofumarsaurer Kalk.

Dieses Salz wurde dargestellt durch Kochen des sauren Ammoniaksalzes mit Kalkmilch und Ausfällen

des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure. Die im Wasserbade zur Krystallisation eingedampfte Lösung krystallisirte in farblosen Blättchen, die an der Luft verwittern. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$C_4\ H_3\ Ca_3\ O_7\ S + 3\ H_2\ O.$$

0,76 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren beim Erhitzen im Luftbad bis 150° 0,123 Grm. an Gewicht, entsprechend 16,18 % oder 3 Mol. Wasser.

0,637 Grm. der getrockneten Substanz gaben nach dem Befeuchten mit conc. Schwefelsäure und Glühen 0,5165 Gr. schwefelsauren Kalk, entsprechend 23,84 % Ca.

	Berechnet.	Gefunden.
Wasser	17,4 %	16,18 %
Calcium	23,52 %	23,84 %.

Sulfofumarsaurer Baryt.

Die Analyse des durch Fällen des Kalisalzes mit einem Barytsalze dargestellten Salzes ergab die Formel:

$$C_4\ H_3\ Ba_3\ O_7\ S.$$

0,701 Grm. der bei 130° getrockneten Substanz gaben nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure und Glühen mit kohlensaurem Ammoniak 0,611 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 51,48 % Barium.

	Berechnet.	Gefunden.
Barium	51,31 %	51,48 %.

Sulfofumarsaures Kupferoxyd.

Gefälltes Kupferoxyd wurde mit der Säure gekocht. Beim Eindampfen der Lösung im Wasserbad trocknet das Salz zu einer grünlichen, nicht krystallisirenden Masse ein, welche zur Analyse untauglich erschien.

Nehmen wir die Constitutionsformel der Fumarsäure an als:

$$\begin{cases} COOH \\ CH \\ \| \\ CH \\ COOH, \end{cases}$$

so werden wir der Sulfofumarsäure die Formel:

$$\begin{cases} COOH \\ CH_2 \\ CHSO_2OH \\ COOH \end{cases}$$

geben können.

Die nahen Beziehungen, in welchen die Fumarsäure zur Aepfelsäure und zur Bernsteinsäure steht, liessen erwarten, dass sich die Sulfofumarsäure beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge so zerlegen würde, dass entweder unter Aufnahme von Hydroxyl Aepfelsäure $C_2H_3(OH)\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ oder unter Aufnahme von Wasserstoff Bernsteinsäure $C_2H_4\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ enstehen würde. Der Versuch ergab indessen, dass keine dieser Umsetzungen stattfand, sondern dass sich die Säure in schweflige Säure und Fumarsäure zerlegt, eine Umsetzung, welche der von Valet beobachteten Umsetzung der Phenylsulfopropionsäure durch Kalilauge in Zimmtsäure und schweflige Säure vollkommen entspricht. Die Säure wurde mit concentrirter Kalilauge im Silbertiegel erwärmt und vorsichtig eingedampft.

Bei der Behandlung mit Zink und verdünnter Salz-

säure im Proberöhrchen zeigte sich der Geruch von Schwefelwasserstoff; beim Uebergiessen mit Säure starke Entwicklung von schwefliger Säure. Die eingedampfte Masse wurde in ein Kölbchen gebracht, in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und die abgeschiedene Fumarsäure durch Schütteln mit Aether vom schwefelsauren Kali getrennt.

Aus der Lösung der Fumarsäure in Wasser wurde hierauf das characteristische Salz der Fumarsäure: das fumarsaure Silberoxyd dargestellt. Dasselbe zeigte ganz die Eigenschaften des in Gmelins Handbuch der Chemie (Band V, Seite 206) beschriebenen Salzes. Das im Dunkeln gewaschene und getrocknete Pulver ist weiss, bräunt sich beim Erhitzen, zersetzt sich dann unter schwachem Verpuffen und Funkensprühen wie Schiesspulver und lässt eine voluminöse sammetschwarze Masse zurück.

Die Analyse des Salzes ergab ebenfalls die Zusammensetzung des fumarsauren Silberoxyds. 0,412 Grm. der luftrocknen Substanz verloren beim Erhitzen bis 100° im Luftbad nur 0,001 an Gewicht.

0,411 Grm. des getrockneten Salzes gaben nach dem Lösen in verdünnter Salpetersäure und Fällen durch Salzsäure 0,358 Grm. Chlorsilber, entsprechend 65,46% Silber.

	Gefunden	Berechnet
Silber	65,46	65,47

Wir haben nun noch festzustellen, dass die oben beschriebene Sulfofumarsäure nicht identisch ist mit der schon länger bekannten, durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Bernsteinsäure dargestellten isomeren Sulfobernsteinsäure.

Da die der Fumarsäure isomere Maleïnsäure eine mit Sulfobernsteinsäure und Sulfofumarsäure dritte isomere Sulfosäure durch Einwirkung von schwefligsauren Kali bildet, so werden wohl die Rückbildungen dieser Sulfosäuren durch Erwärmen mit concentrirter Kalilauge das meiste Licht auf die Structur und das Verhältniss, in welchem diese drei Säuren zu einander stehen, werfen; Untersuchungen, welche im Laboratorium des Herrn Professor Strecker jetzt ausgeführt werden.

Aber wenn auch diese Rückbildungen der Sulfobernsteinsäure und der Sulfomaleïnsäure noch nicht bekannt sind und die Sulfobernsteinsäure und die Sulfofumarsäure in ihren physikalischen Eigenschaften keinen wesentlichen Unterschied zeigen, so sind doch einige Salze der beiden Säuren sowohl durch ihre Zusammensetzung, als andere chemische Eigenschaften, so wesentlich verschieden von einander, dass man schon aus diesen Gründen die Nichtidentität beider Säuren mit aller Bestimmtheit behaupten kann.

Nach Gmelins Handbuch der Chemie, Band V, Seite 273, enthält das basische Bleisalz der Sulfobernsteinsäure, entstanden durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak und Fällen mit Bleizuckerlösung, nur 4 Aequivalente Blei, während das von mir auf dieselbe Weise dargestellte Salz der Sulfofumarsäure die Zusammensetzung

$$C_4H_3Pb_3O_7S + Pb_2O$$

zeigte.

Den auffallendsten Unterschied zeigen die beiden Säuren in ihrem Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd.

In Gmelins Handbuch der Chemie, Band V, Seite 273, heisst es:

Nicht die freie, aber die an Ammoniak gebundene Säure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der sich beim Auswaschen unter dunkelgrüner Färbung völlig zersetzt. Von Sulfofumarsäure dagegen wird auf die oben angegebene Weise salpetersaures Silberoxyd gefällt und ist das von mir dargestellte Salz eines der beständigsten dieser Säure und dasjenige, welches sie wohl am meisten characterisirt.

Ueber das Verhalten des Salicylaldehydes beim Erhitzen mit primären Monamiden.

Im hiesigen Laboratorium wurden auf Veranlassung des Herrn Professor Strecker Versuche über die Einwirkung primärer Monamide auf die Aldehyde der aromatischen Säuren gemacht und im Allgemeinen gefunden, dass diese Aldehyde sich beim Erhitzen mit 2 Mol. Amid mit diesen unter Austritt von Wasser zu leicht krystallisirenden Verbindungen vereinigen. Diese Verbindungen sind dadurch ausgezeichnet, dass sie in Kalilauge löslich und wieder daraus abscheidbar sind, durch Einwirkung von Säuren aber unter Regeneration des Aldehyds zersetzt werden. Salze dieser Verbindungen wurden nicht erhalten.

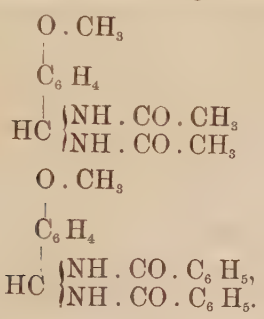
In dieser Weise stellte Roth [1]) durch Erhitzen des Aldehyds der Benzoësäure mit Acetamid, Butyramid, Benzamid Verbindungen von den oben mitgetheilten Eigenschaften dar. Ebenso wurden von Schuster [2]) Verbindungen des Anisyl-Aldehyds mit Acetamid und Benzamid erhalten. Roth nimmt an, dass der Sauerstoff des Aldehyds mit dem Amidwasserstoff zu Wasser verbunden austritt und giebt daher der Verbindung

1) Roth, Inaugural-Dissertation, Tübingen 1869.
2) Schuster, Inaugural-Dissertation, Tübingen 1868.

des Bittermandelöls mit Acetamid die Constitutionsformel:

$$C_6H_5CH\begin{cases}NH\,.\,CO\,.\,CH_3\\NH\,.\,CO\,.\,CH_3.\end{cases}$$

Aus denselben Gründen giebt Schuster den von ihm dargestellsen Verbindungen die Formeln:



und

Mir wurde von Herrn Professor Strecker die Untersuchung der durch Erhitzen des Salicylaldehyds mit primären Monamiden entstehenden Verbindungen gütigst übertragen und erhielt ich folgende von den oben erwähnten Thatsachen in mancher Beziehung abweichende Resultate.

Die Darstellung der hierzu verwendeten salicyligen Säure geschah nach dem in Gmelins Handbuch der Chemie (Band VI, Seite 183) angegebenen Verfahren.

Zwei Theile rohes Salicin, 2 Theile chromsaures Kali mit 16 Theilen Wasser in einer grossen Retorte innig gemengt, wurden mit einem Gemisch von 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 8 Theilen Wasser destillirt. Am besten nimmt man circa 125 Grm. Salicin und die entsprechenden Gewichtstheile chromsaures Kali, Schwefelsäure und Wasser. Man bekommt bei dieser Menge die reichlichste Ausbeute, da bei grösseren Men-

gen durch die zu grossen Retorten die Destillation erschwert wird und bei kleineren Mengen die Ausbeute im Verhältniss zur verbrauchten Zeit zu gering ist. — Anfangs darf man nur schwach erwärmen, da durch die entstehende Gasentwicklung leicht ein Ueberschäumen stattfindet. Nach Beendigung der Gasentwicklung kann man starkes Feuer geben. Die mit den Wasserdämpfen überdestillirende salicylige Säure sammelt sich in Form von öligen Tropfen am Boden der Vorlage an. Nachdem die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt ist, lässt man erkalten und destillirt den Rückstand mehrmals mit neuen Portionen Wasser, bis keine salicylige Säure mehr übergeht. Auch aus dem durch den Scheidetrichter von der salicyligen Säure getrennten Wasser lässt sich durch Destillation noch eine beträchtliche Menge darin gelöster salicyliger Säure erhalten. Die auf diese Weise dargestellte salicylige Säure wird durch Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation gereinigt.

Ich habe zunächst Acetamid auf die so dargestellte Säure einwirken lassen. Die Operation wurde in einer kleinen Retorte mit aufrechtstehendem Halse, welcher durch ein gebogenes Glasrohr verlängert war, vorgenommen und das Glasrohr mit einer Vorlage versehen. Bei gelindem Erhitzen findet gar keine Einwirkung statt, sondern das in salicyliger Säure sich lösende Acetamid scheidet sich beim Erkalten in Krystallen wieder ab. Um die Temperatur zu studiren, bei welcher die Einwirkung stattfindet, wurde die Erhitzung in einem Paraffinbade mit eingesenktem Thermometer vorgenommen. Bei einer Temperatur des Bades von circa 188^0 findet die Einwirkung plötzlich unter sehr rascher

Temperaturerhöhung statt. Beim Erkalten erstarrt die vorher farblose Flüssigkeit zu einem festen braunen harzartigen Körper. Es destillirt hierbei wenig Wasser und etwas salicylige Säure über. Es wurden auf diese Weise 2 Mol. salicylige Säure mit 1 Mol. Acetamid, 1 Mol. salicylige Säure mit 1 Mol. Acetamid, 1 Mol. salicylige Säure mit 2 Mol. Acetamid erhitzt und bei allen Einwirkungen ein solcher harzartige Körper gewonnen, der im Wesentlichen ähnliche, aber in mancher Beziehung verschiedene Eigenschaften zeigte.

Dieser braune harzartige Körper löst sich in grossem Ueberschuss kochenden Alkohols nur sehr schwierig und theilweise mit gelber Farbe auf. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung fällt er sofort als canariengelber amorpher Körper nieder und ist dann vollständig unlöslich in Alkohol geworden. Die Behandlung mit Alkohol wurde daher hauptsächlich nur dazu benutzt, um nicht in Wirkung getretene salicylige Säure oder Acetamid zu entfernen. Der mit Alkohol gereinigte Körper zeigte folgende Eigenschaften: Beim Erhitzen im Röhrchen verkohlt die Substanz und es bildet sich schliesslich unter Wasseraustritt ein öliger Körper.

In Alkohol ist die Verbindung, wie erwähnt, sehr wenig löslich.

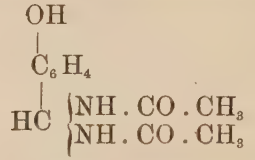
In Kalilauge, sowie in alkoholischer Kalilauge löst er sich ziemlich leicht und ist durch Säuren aus dieser Lösung wieder fällbar. Der ausgefällte Körper ist röthlich-braun, schwammig und trocknet zu einer compacten Masse zusammen, die zu Analyse nicht geeignet erschien.

Concentrirte Salzsäure zersetzt den Körper unter rother Färbung.

Mit Alkohol und concentrirter Salzsäure gekocht löst er sich mit rothbrauner Farbe. Durch Wasser wird aus der Lösung ein grauer flockiger Körper gefällt.

Gegen Lakmus zeigte er keine Reaction.

Analog den von Roth und Schuster dargestellten Verbindungen würde dem Körper die Formel



zukommen. Hieraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

	Atomgewicht.		Procente.
C_{15}	— 132	=	59,46
H_{14}	— 14	=	6,31
O_3	— 48	=	21,62
N_2	— 28	=	12,61
	222		100,00

Sowohl die in Alkohol gelöste und beim Erkalten ausgeschiedene, als auch die mit Alkohol nur gereinigte Substanz der verschiedenen Darstellungen wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt und folgende Resultate der Verbrennungen erhalten:

A. Analysen der in Alkohol gelösten und beim Erkalten ausgeschiedenen Substanz:

I) 0,3345 Grm. gaben 0,17475 Grm. Wasser, entsprechend 5,80% Wasserstoff und 0,70925 Grm. Kohlensäure, entsprechend 57,82% Kohlenstoff. 0,32875 Grm. gaben 0,4205 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 8,01% Stickstoff.

II) 0,1845 Grm. gaben 0,10275 Grm. Wasser und 0,39625 Grm. Kohlensäure entsprechend 6,18% Wasserstoff und 58,56% Kohlenstoff.

0,155 Grm. gaben 0,1931 Grm. Platinsalmiak entsprechend 7,809% Stickstoff.

III) 0,34875 Grm. gaben 0,1745 Grm. Wasser und 0,823 Grm. Kohlensäure, entsprechend 5,55% Wasserstoff und 64,35% Kohlenstoff.

B. Analysen der mit Alkohol gereinigten Substanz:

I) 0,36 Grm. gaben 0,1885 Grm. Wasser und 0,8625 Grm. Kohlensäure entsprechend 5,81% Wasserstoff und 65,33 Kohlenstoff.

II) 0,137 Grm. gaben 0,08075 Grm. Wasser und 0,344 Grm. Kohlensäure, entsprechend 6,40% Wasserstoff und 68,48% Kohlenstoff.

III) 0,54 Grm. gaben 0,27875 Grm. Wasser und 1,313 Grm. Kohlensäure, entsprechend 5,73% Wasserstoff und 66,29% Kohlenstoff.

0,1875 Grm. gaben 0,107 met. Platin entsprechend 8,11% Stickstoff.

IV) 0,4765 Grm. gaben 0,24425 Grm. Wasser und 1,1055 Grm. Kohlensäure, entsprechend 5,69% Wasserstoff und 63,27% Kohlenstoff.

0,334 Grm. gaben 0,3905 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 7,38% Stickstoff.

Zusammenstellung der Resultate,

in Procenten.

A.

	I.	II.	III.
C	57,82	58,56	64,35
H	5,80	6,18	5,55
N	8,01	7,809	

B.

	I.	II.	III.	IV.
C	65,33	68,48	66,29	63,27
H	5,81	6,40	5,73	5,69
N			8,11	7,38

Keines dieser Resultate stimmt auch nur annähernd mit der oben berechneten Zusammensetzung und es könnte auch keine wahrscheinliche Formel gefunden werden, welche mit einem dieser Resultate stimmte. Es muss daher angenommen werden, dass der sich bildende Körper entweder ein Gemisch verschiedenartig zusammengesetzter Verbindungen ist oder durch Umstände, welche nicht näher erforscht werden konnten, sich theilweise zersetzt.

Ein Körper von ganz ähnlicher Beschaffenheit wurde erhalten durch Erhitzen des Salicylaldehyds mit Benzamid. Seine Behandlung schien noch schwieriger zu sein und es wurden daher keine weiteren Versuche damit angestellt.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Strecker ausgeführt. Für seine gütige Unterstützung sage ich Ihm meinen aufrichtigen Dank.